

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/26698 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 253/34, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).  
255/07

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11050

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 49 265.7 28. September 2000 (28.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNGKAMP, Tim [DE/DE]; Kirchstrasse 20, 69221 Dossenheim (DE). KUNSMANN-KEITEL, Dagmar, Pascale [DE/DE]; Neuhofener Strasse 1, 67117 Limburgerhof (DE). BAUMANN, Robert [DE/DE]; U 4, 18, 68161 Mannheim (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, 67117 Limburgerhof (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING PENTENENTRILE ISOMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON PENTENNITRIL-ISOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating pentenenitrile isomers having a relative volatility alpha in the region 1.0 - 1.3 in a pressure range of 1 - 500 kPa by means of separation. According to said method, the distillation is carried out in the presence of a liquid diluent which forms azeotropes with the pentenenitrile isomers in the same pressure conditions, whose relative volatility alpha is higher than the pentenenitrile isomers which are to be separated.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur destillativen Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Destillation in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit alpha höher ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.

WO 02/26698 A1

## Verfahren zur Trennung von Pentennitril-Isomeren

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit  $\alpha$  im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Destillation in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit  $\alpha$  höher ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.

15 Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an  $\alpha,\omega$ -Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen.  $\alpha,\omega$ -Alkylendiamine, wie z.B. das Hexamethyldiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle  
20 großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethyldiamin sind daher im wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

25 In K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben:

- 30 1. die dehydratisierende Aminierung der Adipinsäure mit Ammoniak in der Flüssig- oder Gasphase über intermediär gebildetes Diamid;
2. die indirekte Hydrocyanierung des 1,3-Butadiens über die Zwischenstufe der 1,4-Dichlorbutene;
- 35 3. die Hydrodimerisierung von Acrylnitril in einem elektrochemischen Prozess; und
- 40 4. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff.

Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, wie  
45 trans-2-Pentennitril, cis-2-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, (E)-2-Methyl-2-butennitril, (Z)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril.

## 2

Anschließend wird in einer weiteren Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet. Die Umsetzung erfolgt dabei in der Flüssigphase in einem Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, bei einer  
5 Temperatur im Bereich von 30 - 150 °C und drucklos. Dabei werden als Katalysatoren Nickelkomplexe mit Phosphor-haltigen Liganden und gegebenenfalls Lewis-Säuren wie Metallsalze oder Triphenylbor als Promotoren verwendet. Auch bei dieser zweiten Cyanwasserstoffaddition werden aus 4-Pentennitril oder den damit im Gleichge-  
10 wicht vorliegenden Isomeren, wie trans-3-Pentennitril, cis-3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril oder deren Gemischen, andere Pentennitril-Isomere gebildet.

In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds",  
15 Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril  
20 durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet. Bei der Bildung des Monoadditionsproduktes erhält man ein Isomerengemisch, welches u.a. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril umfasst.

25 Die WO 99/13983 beschreibt die Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischs zu monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrilen und/oder Adipodinitril in Gegenwart von Phosphonit-Komplexen des Nickels. Hierbei werden ebenfalls  
30 Isoomerengemische von Pentennitrilen erhalten.

Vor der zweiten Cyanwasserstoffaddition ist eine Abtrennung von solchen Pentennitril-Isomeren erwünscht, die sich nur schlecht zu Adipinsäuredinitril umsetzen lassen oder Nebenprodukte bilden.  
35 Ebenso ist eine Auftrennung des Pentennitril-Isomeren-Gemisches erwünscht, das bei der Adipodinitrilsynthese als Nebenprodukt erhalten wird.

Die destillative Auftrennung dieses Isomeren-Gemisches bereitet  
40 erhebliche Probleme, da die relative Flüchtigkeit alpha bestimmter Pentennitril-Isomere im Bereich von 1 bis 500 kPa im Bereich von 1,0 bis 1,3 liegt. Unter der relativen Flüchtigkeit alpha versteht man dabei den Quotienten der Dampfdrücke zweier Substanzen, wobei man den Dampfdruck der Substanz mit dem höheren Dampf-  
45 druck in den Zähler des Quotienten nimmt.

## 3

Hierzu kommen insbesondere Mischungen in Betracht, die die Pentennitril-Kombinationen trans-3-Pentennitril / 4-Pentennitril, trans-3-Pentennitril / trans-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril / 4-Pentennitril, cis-3-Pentennitril / 4-Pentennitril, 5 cis-3-Pentennitril / trans-2-Pentennitril oder (E)-2-Methyl-2-butenitril / 2-Methyl-3-butenitril enthalten.

Zu Umgehung des Trennproblems trans-3-Pentennitril / trans-2-Pentennitril wurde beispielsweise in US 3,526,654, US 10 3,564,040, US 3,852,325 und US 3,852,327 vorgeschlagen, die schlecht destillativ abtrennbaren Pentennitril-Isomere katalytisch in solche umzuwandeln, die sich leicht destillativ abtrennen lassen.

15 Nachteilig hierbei ist, daß die katalytische Isomerisierung durch Bildung von unerwünschten Isomeren oder Oligomeren zu Verlusten an Wertprodukt führt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren 20 ren bereitzustellen, das die destillative Auftrennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

25 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich vorteilhaft auf die Trennung von Pentennitril-Isomeren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative Flüchtigkeit alpha im Bereich von 1,0 bis 30 1,3, vorzugsweise 1,0 bis 1,2, insbesondere 1,0 bis 1,15 aufweisen, anwenden. Hierbei kommen insbesondere Mischungen in Betracht, die die oben genannten Pentennitril-Isomeren-Kombinationen enthalten.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend trans-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine 40 Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend 45 trans-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein

## 4

niedrigeres Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren  
5 in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend  
trans-2-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die  
ein höheres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril  
aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein  
niedrigeres Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril  
10 aufweist als die Ausgangsmischung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren  
in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend  
cis-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die  
15 ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril  
aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein  
niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril  
aufweist als die Ausgangsmischung.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren  
in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend  
cis-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält,  
die ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu  
trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine  
25 Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu  
trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt ein Verfahren  
in Betracht, bei dem man aus einer Mischung, enthaltend  
30 (E)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril eine  
Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-bu-  
tennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangs-  
mischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an  
(E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als  
35 die Ausgangsmischung.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten  
Mischung von Pentennitril-Isomeren, insbesondere durch Cyanwas-  
serstoffaddition an Butadien oder Butadien enthaltenden Kohlen-  
40 wasserstoffgemischen, kann nach an sich bekannten Verfahren, ins-  
besondere durch Cyanwasserstoffaddition an Butadien oder Butadien  
enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen, beispielsweise wie ein-  
gangs beschrieben erfolgen. Grundsätzlich wird nach bisherigen  
Beobachtungen die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
45 durch die Art der Herstellung der Pentennitril-Isomeren oder

## 5

durch die mengenmäßige Zusammensetzung der Isomeren-Mischung nicht eingeschränkt oder ausgeschlossen.

Erfindungsgemäß führt man die Destillation in Gegenwart eines  
5 flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen jeweils Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit  $\alpha$  höher, vorzugsweise um mindestens 1 % höher, ist als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.

10

Die Menge an flüssigem Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Pentennitril-Isomeren-Gemisch ist an sich nicht kritisch. Setzt man mehr flüssiges Verdünnungsmittel ein als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so verbleibt  
15 überschüssiges flüssiges Verdünnungsmittel als Sumpfprodukt. Setzt man weniger flüssiges Verdünnungsmittel ein als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so verbleibt überschüssiges Pentennitril-Isomeren-Gemisch als Sumpfprodukt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das flüssige Verdünnungsmittel  
20 gegenüber dem Pentennitril-Isomeren-Gemisch in der Menge einzusetzen, die den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht.

Die Destillation kann man vorteilhaft bei einem Druck im Bereich  
25 von 1 bis 200 kPa, vorzugsweise 50 bis 100 kPa, insbesondere bei Umgebungsdruck durchführen.

Die Destillation kann vorteilhaft durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillations-  
30 apparaturen erfolgen.

Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York,  
35 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Kolonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man ein flüssiges Verdünnungsmittel ein, das mit Pentennitril-Isomeren eine Mischungslücke unter bestimmten Mengenbedingungen, Druckbedingungen, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 kPa, insbesondere unter Normaldruck, und Temperaturbedingungen, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 120 °C, insbesondere bei Umgebungstemperatur, aufweist.

45

## 6

Vorzugsweise kann eine Auftrennung der Produktmischung in zwei Phasen durch Wahl einer geeigneten Temperatur erreicht werden. Als weitere Möglichkeit kommt die Wahl geeigneter Mengenverhältnisse in Betracht wie der Zusatz von flüssigem Verdünnungsmittel.

5

Die Phasentrennung kann in an sich bekannter Weise in für solche Zwecke beschriebenen Apparaturen erfolgen, wie sie beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B3, 5. Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, Seite 6-14 bis 6-22

10 bekannt sind.

Die für die Phasentrennung optimalen Apparaturen und Verfahrensbedingungen lassen sich dabei leicht durch einige einfache Vorversuche ermitteln.

15

Vorteilhaft kann diejenige der beiden Phasen, die nach der Phasentrennung den höheren Gewichtsanteil an flüssigem Verdünnungsmittel aufweist, teilweise oder vollständig in das erfindungsgemäße Verfahren zurückgeführt werden.

20

Als flüssiges Verdünnungsmittel kommen organische oder anorganische flüssige Verdünnungsmittel in Betracht. In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man Wasser als flüssiges Verdünnungsmittel einsetzen.

25

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pentennitril-Isomere, die einer weiteren wirtschaftlichen Cyanwasserstoffaddition zugeführt werden können, können anschließend in an sich bekannter Weise zu Adipinsäuredinitril umgesetzt werden.

30

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pentennitril-Isomere, die nicht einer weiteren wirtschaftlichen Cyanwasserstoffaddition zugeführt werden können, können anschließend in an sich bekannter Weise zu anderen Pentennitril-Isomeren isomeri-

35 siert werden.

#### Beispiele

#### Erfindungsgemäße Beispiele

40

Eine Mischung aus 800 g eines Pentennitril-Isomeren-Gemisches gemäß Tabelle 1 und 800 g Wasser wurde in einer Destillationskolonne (Höhe 185 cm, Durchmesser 30 mm, Packung: Sulzerpack EX, Firma Sulzer Chemtec AG, Winterthur, Schweiz) bei einem Rücklauf-  
45 verhältnis von 1:5 (Abnahme:Rücklauf) unter Umgebungsdruck frak-

## 7

tionierend destilliert. Die als Kopffraktion erhaltenen Proben wurden gaschromatographisch analysiert.

## Vergleichsbeispiele

5

Die Vergleichsbeispiele wurden wie die erfindungsgemäßen Beispiele durchgeführt, jedoch wurden 1600 g Pentennitril-Isomeren-Gemisch gemäß Tabelle 1 eingesetzt und kein Wasser.

10 Tabelle 1

	Pentennitril-Isomeren-Kombination	GC-Flächenverhältnis		Destill.-Temp.
		Vor Destill.	Nach Destill.	
Bsp. 1	trans-2-Pentennitril / trans-3-Pentennitril	1,9	3,4	92°C
Vgl. 1	trans-2-Pentennitril / trans-3-Pentennitril	2,2	1,6	142°C
Bsp. 2	trans-3-Pentennitril / 4-Pentennitril	4,5	26	94°C
Vgl. 2	trans-3-Pentennitril / 4-Pentennitril	4,4	7,1	132°C
Bsp. 3	(E)-2-Methyl-2-butennitril / 2-Methyl-3-butennitril	6,0	20	87°C
Vgl. 3	(E)-2-Methyl-2-butennitril / 2-Methyl-3-butennitril	6,0	14	117°C

20

25

30

35

40

45



## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur destillativen Auftrennung von Pentennitril-Iso-  
meren, die im Druckbereich von 1 bis 500 kPa eine relative  
Flüchtigkeit  $\alpha$  im Bereich von 1,0 bis 1,3 aufweisen, da-  
durch gekennzeichnet, daß man die Destillation in Gegenwart  
eines flüssigen Verdünnungsmittels durchführt, das mit den  
10 Pentennitril-Isomeren unter gleichen Druckbedingungen  
Azeotrope bildet, deren relative Flüchtigkeit  $\alpha$  höher ist  
als die der zu trennenden Pentennitril-Isomere.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige Verdünnungsmit-  
15 tel mit Pentennitril-Isomeren eine Mischungslücke unter be-  
stimmten Mengen-, Druck- und Temperaturbedingungen aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als flüssiges  
Verdünnungsmittel Wasser einsetzt.  
20
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei man die bei der  
Destillation erhaltene Mischung in die Mischungslücke über-  
führt und diejenige der beiden Phasen, die den höheren  
Gewichtsanteil an flüssigem Verdünnungsmittel aufweist, in  
25 das Verfahren gemäß Anspruch 1 zurückführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer  
Mischung, enthaltend trans-3-Pentennitril und trans-2-Penten-  
nitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an  
30 trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril aufweist als die  
Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres  
Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu trans-3-Pentennitril  
aufweist als die Ausgangsmischung.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer  
Mischung, enthaltend trans-3-Pentennitril und 4-Pentennitril  
eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an  
trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die  
Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres  
40 Verhältnis an trans-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist  
als die Ausgangsmischung.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer  
Mischung, enthaltend trans-2-Pentennitril und 4-Pentennitril  
45 eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an  
trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die  
Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres

Verhältnis an trans-2-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer  
5 Mischung, enthaltend cis-3-Pentennitril und 4-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu 4-Pentennitril aufweist  
10 als die Ausgangsmischung.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend cis-3-Pentennitril und trans-2-Pentennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an  
15 cis-3-Pentennitril zu trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung, die ein niedrigeres Verhältnis an cis-3-Pentennitril zu trans-2-Pentennitril aufweist als die Ausgangsmischung.
- 20 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man aus einer Mischung, enthaltend (E)-2-Methyl-2-butennitril und 2-Methyl-3-butennitril eine Mischung erhält, die ein höheres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangsmischung, und eine Mischung,  
25 die ein niedrigeres Verhältnis an (E)-2-Methyl-2-butennitril zu 2-Methyl-3-butennitril aufweist als die Ausgangsmischung.

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/E P 01/11050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C253/34 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 852 327 A (DRULINER J ET AL) 3 December 1974 (1974-12-03) cited in the application column 1, line 1 - line 46 ---	1
A	US 3 865 865 A (MUSSEY MICHAEL T ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) column 1, line 1 - line 37 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2001

Date of mailing of the international search report

04/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No

PC 17 EP 01/11050

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3852327	A	03-12-1974	BE 819264 A1	28-02-1975
			CA 1031371 A1	16-05-1978
			DE 2441253 A1	06-03-1975
			FR 2242375 A1	28-03-1975
			GB 1447597 A	25-08-1976
			IT 1020255 B	20-12-1977
			JP 50050318 A	06-05-1975
			NL 7411457 A	04-03-1975
US 3865865	A	11-02-1975	BE 811013 A1	14-08-1974
			DE 2406832 A1	22-08-1974
			FR 2217319 A1	06-09-1974
			JP 49102618 A	27-09-1974
			NL 7402144 A	19-08-1974

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/11050

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C07C253/34 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 852 327 A (DRULINER J ET AL) 3. Dezember 1974 (1974-12-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 46 ---	1
A	US 3 865 865 A (MUSSE MICHAEL T ET AL) 11. Februar 1975 (1975-02-11) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 37 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/01/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sánchez García, J.M.

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 17 EP 01/11050

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3852327 A	03-12-1974	BE 819264 A1	28-02-1975
		CA 1031371 A1	16-05-1978
		DE 2441253 A1	06-03-1975
		FR 2242375 A1	28-03-1975
		GB 1447597 A	25-08-1976
		IT 1020255 B	20-12-1977
		JP 50050318 A	06-05-1975
		NL 7411457 A	04-03-1975
US 3865865 A	11-02-1975	BE 811013 A1	14-08-1974
		DE 2406832 A1	22-08-1974
		FR 2217319 A1	06-09-1974
		JP 49102618 A	27-09-1974
		NL 7402144 A	19-08-1974

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**